

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd GPC/MPO

24 MAR 2005



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 45 080.3

Anmeldetag: 27. September 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Acid Red 82 in Mischungen

IPC: C 09 B, C 09 D

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Rouks

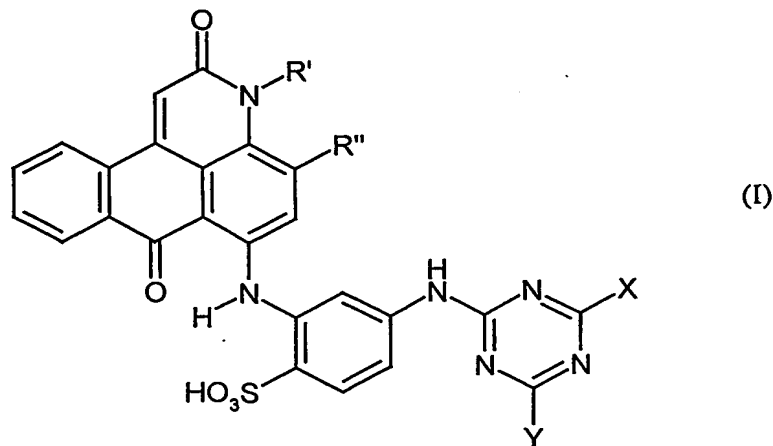
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Acid Red 82 in Mischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Acid Red 82 und Acid Red 80, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in einer für das Ink-Jet-Verfahren geeigneten Drucktinte. Entsprechende Drucktinten der Farbe Magenta besitzen eine überraschend hohe Langzeitstabilität, mit der Ausdrücke von sehr hoher Lichtechtheit und geeigneter Nuance erzeugt werden können.

Unter Ink-Jet-Verfahren wird ein Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren verstanden, bei dem Tröpfchen einer Schreibflüssigkeit (Tinte) aus kleinen Düsen auf ein Substrat (Papier, Textilien, Kunststoff, Metall) gespritzt werden. Durch elektronische Steuerung werden die Tröpfchen zu Schriftzeichen oder graphischen Darstellungen zusammengefasst. Die feinen Tintentröpfchen können durch unterschiedliche Verfahren erzeugt werden; bevorzugt werden dabei die allgemein bekannten kontinuierlichen Verfahren und Drop-on-demand-Verfahren (Thermal-Ink-Jet, Bubble-Jet, Piezo-Ink-Jet) eingesetzt.

Aus EP-A-1 123 932 ist der Einsatz von Anthrapyridonderivaten als Magentafarbstoffe im Ink-Jet-Verfahren bekannt, die sich durch eine besonders hohe Lichtechtheit auszeichnen. Insbesondere werden dort Farbstoffe des Typs der allgemeinen Formel (I)



worin

R' H oder Alkyl;

R'' H, Alkyl, OPh, SO₃H oder COOH

5

(Ph = Phenyl)

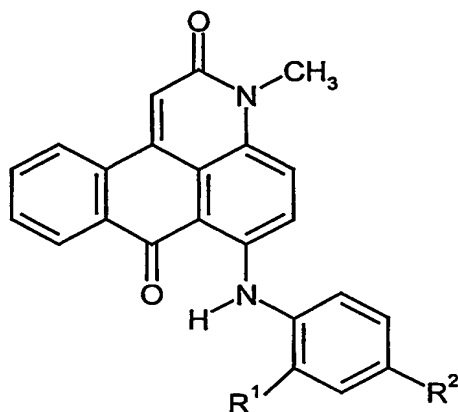
bedeuten, als geeignet beschrieben.

10

Als Substituenten X und Y werden dabei hauptsächlich solche verwendet, die eine erhöhte Löslichkeit des Farbstoffs in wässriger Lösung bewirken. Jedoch geht der Vorteil der erhöhten Löslichkeit dabei mit einer deutlich reduzierten Farbstärke einher. Zudem ist ein relativ hoher synthetischer Aufwand zur Herstellung der Farbstoffe erforderlich.

15

Eine ähnlich hohe Lichtechtheit wie Farbstoffe vom Typ I, dafür eine deutlich höhere Farbstärke, bieten bereits strukturell einfachere Anthrapyridone wie beispielsweise C. I. Acid Red 82 (Formel IIb),



(II),

20

worin

- a) $R^1 = H$; $R^2 = SO_3H$: Acid Red 81
- b) $R^1 = SO_3H$; $R^2 = SO_3H$: Acid Red 82
- c) $R^1 = SO_3H$; $R^2 = CH_3$: Acid Red 80

5 bedeuten.

Die Farbstoffe sind bereits einzeln für die Verwendung im Ink-Jet-Verfahren beschrieben, beispielsweise in DE-A-2 543 092, DE-A-3 220 334 und in EP-A- 1 048 705.

10

15

Ein praktischer Einsatz des einfach herzustellenden Farbstoffs C. I. Acid Red 82 im Ink-Jet-Verfahren konnte jedoch bisher nicht realisiert werden, da in den für den Ink-Jet-Druck verwendeten Tintenformulierungen keine ausreichende Langzeitstabilität erreicht werden konnte. Zudem ist der Farbton einer im Ink-Jet-Verfahren verdruckten wässrigen Tintenlösung von Acid Red 82 rotstichiger als die üblicherweise als Magentakomponente in einem Tintenset verwendeten Farbstofflösungen.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Möglichkeit zur Verwendung des Farbstoffs C. I. Acid Red 82 in für das Ink-Jet-Verfahren üblichen Tinten bereitzustellen, die eine sehr gute Langzeitstabilität und gegebenenfalls zusätzlich eine leichte bathochrome Verschiebung der Nuance bei gleichbleibender Lichtechtheit im Ausdruck bietet. Außerdem sollte deren technische Realisierung den Aufwand für die Herstellung von Acid Red 82 nicht übersteigen.

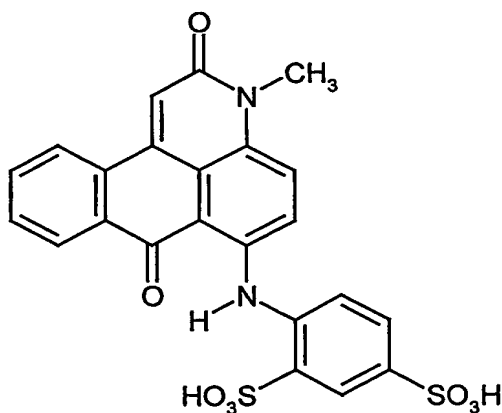
25

Überraschender Weise wurde nun gefunden, dass eine Mischung von Acid Red 82 mit dem Anthrapyridonfarbstoff C. I. Acid Red 80 (IIc) in Tintenformulierungen eine deutlich erhöhte Langzeitstabilität aufweist, obwohl die Löslichkeit von Acid Red 80 geringer als die von Acid Red 82 ist.

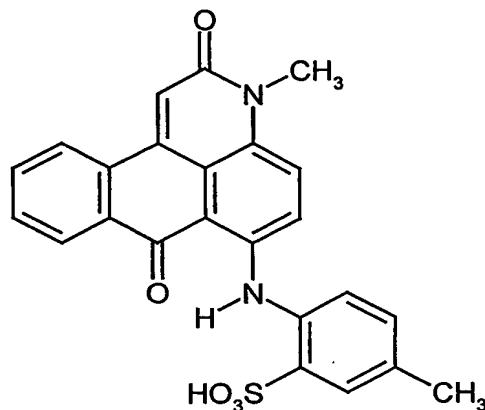
30

Eine entsprechende Mischung von Acid Red 82 und Acid Red 81 ergab dagegen eine deutlich schlechtere Langzeitstabilität.

Die Erfindung betrifft daher eine Mischung, enthaltend die Farbstoffe C.I. Acid Red 82 (Formel IIb) und C.I. Acid Red 80 (Formel IIc).



(IIb)



(IIc)

Bevorzugte Mischungen sind dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (IIb) zu (IIc) 99:1 bis 1:99, vorzugsweise 98:2 bis 50:50, insbesondere 96:4 bis 70:30, ganz besonders bevorzugt 95:5 bis 85:15, beträgt.

Die Farbstoffe der Formeln (IIb) und (IIc) liegen vorzugsweise in Form ihrer Salze vor, wobei als Kationen Natrium, Lithium, Ammonium, Tetraalkylammonium, Trialkanolammonium, Alkyldialkanolammonium verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in fester Form beispielsweise als Pulver oder Granulate sowie in flüssiger Form beispielsweise als Suspension wie Pasten oder wässrigen Lösungen vorliegen.

Besonders bevorzugt liegen die erfindungsgemäßen Mischungen als wässrige Lösungen vor, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen können neben den Farbstoffen der Formeln (IIb) und (IIc) selbstverständlich auch noch weitere Farbstoffe, insbesondere zum Nuancieren enthalten.

5

Bevorzugt sind sie dadurch gekennzeichnet, dass 90 bis 100 Gew.-% insbesondere 95 bis 100, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-% der Farbstoffmenge aus Farbstoffen der Formel (IIb) und (IIc) bestehen.

10

Die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen enthalten vorzugsweise 0,01 bis 25,0 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 15,0 Gew.-% Farbstoff der Formel (IIb) und (IIc), bevorzugt 0,05 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%. Ebenfalls bevorzugt enthalten sie 25 oder mehr Gew.-%, insbesondere enthalten sie 85 bis 99,99 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls Lösungsmittel, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, sowie gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile.

15

20

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen 5 bis 25 Gew.-% an Farbstoff, wobei 90-100 Gew.-% der Farbstoffmenge aus Farbstoffen der Formel (IIb) und (IIc) bestehen und der Rest Wasser. Diese werden insbesondere als Konzentrate zur Herstellung von Tinten verwendet.

25

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Lösung 0,01 bis 15,0 Gew.-% Farbstoff der Formel (IIb) und (IIc), bevorzugt 0,05 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%. Ebenfalls bevorzugt enthalten diese 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% organisches Lösungsmittel. Derartige wässrige Lösungen werden vorzugsweise als Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) verwendet.

30

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind solche, die mit Wasser mischbar sind, insbesondere Alkohole und deren Ether oder Ester, Carbonsäureamide, Harnstoffe,

Sulfoxide und Sulfone, insbesondere solche mit Molekulargewichten <200 g/Mol. Besonders geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise: Methanol, Ethanol, Propanol; Ethylen-, Propylen-, Diethylen-, Thiodiethylen- und Dipropylenglykol; Butandiol; -Hydroxypropionitril, Pentamethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl-, propyl- und butylether, Ethylendiglykolmonoethylether, Triethylenglykolmonobutylether, Butylpolyglykol, Formamid, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,3,6-Hexantriol, Essigsäure-2-hydroxyethylester, Essigsäure-2(2'-hydroxy)-ethylester, Glycerin, Glykolacetat, 1,2-Dihydroxypropan, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol, N,N-Dimethylformamid, Pyrrolidon, ϵ -Caprolactam, N-Methyl-caprolactam, Butyrolacton, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, N,N'-Dimethylolpropylenharnstoff, Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Sulfolan, Isopropanol, Polyethylenglykol sowie Mischungen davon.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen möglichst wenig Fremdsalze enthalten. Unter Fremdsalzen sind in diesem Zusammenhang in der Regel solche Salze zu verstehen, die bei der Synthese der Farbstoffe der Formel (IIb) und (IIc) anfallen können, z.B. Natrium- oder Kaliumchlorid oder Natrium- oder Kaliumsulfat sowie Mischungen davon.

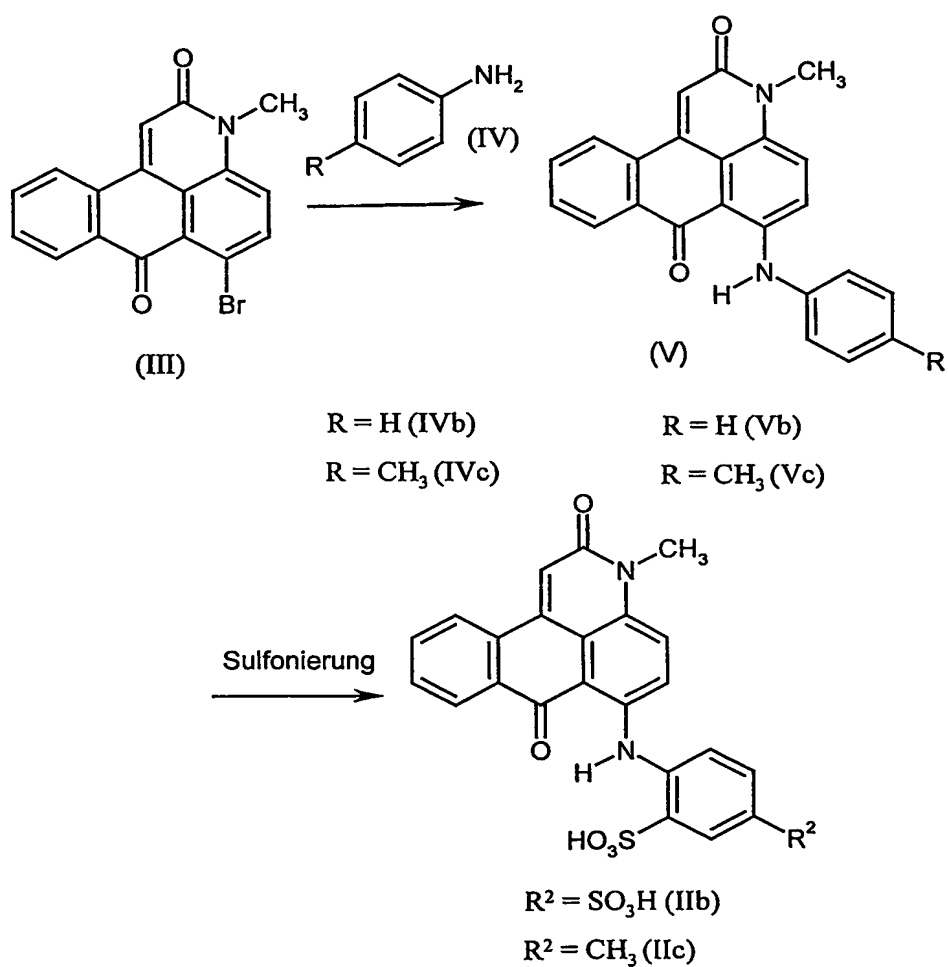
Der Fremdsalzgehalt ist vorzugsweise <1 Gew.-% bezogen auf die Lösung, insbesondere $<0,5$ Gew.-%.

Ein entsprechend kleiner Fremdsalzgehalt kann beispielsweise durch Reversosmose oder Ultrafiltration mittels entsprechender Membranen erhalten werden.

Die erfindungsgemäße Mischung kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man

a) die Farbstoffe der Formeln (IIb) und (IIc) miteinander mischt oder

- b) eine Verbindung der Formel (III) mit einer Mischung von Anilinen der Formeln (IVb) und (IVc) umsetzt und die resultierende Mischung von Verbindungen der Formeln (Vb) und (Vc) sulfiert oder
- c) die Verbindungen der Formel (Vb) und (Vc) separat herstellt und gemeinsam zu der erfindungsgemäßen Mischung sulfiert.



- 10 Bei der Herstellungsverfahren b) wird 6-Brom-3-methyl-3H-dibenz[f,i]isochinolin-2,7-dion der Formel (III) vorzugsweise in einem Gemisch aus Anilin und 4-Methylanilin (IVb + IVc) in einem zum gewünschten Verhältnis der Endprodukte (IIb und IIc) berechneten Verhältnis, insbesondere von 95,3 : 4,7, unter Zusatz von

Natriumcarbonat, insbesondere bei einer Temperatur von 170-180°C, umgesetzt und die erhaltene gemischte Farbbase (Vb und Vc) anschließend mittels eines Sulfonierungsmittels, beispielsweise Schwefelsäure mit 20% Anteil Schwefeltrioxid (Oleum 20%), zu dem Produktgemisch aus A. R. 82 (IIb) und A. R. 80 (IIc) sulfiert. Bevorzugt erfolgt die Sulfonierung bei 20-40°C. Durch reverse Osmose kann danach die Mischung entsalzt und mit geeigneten Lösungs- und Hilfsmitteln zu einer Tinte für den Einsatz im Ink-Jet-Verfahren vermischt werden. Dies gilt auch für die nach Variante c) hergestellten Mischungen.

Bei der Herstellungsverfahren c) werden durch Umsetzung von 6-Brom-3-methyl-3H-dibenz[f,i,j]-isochinolin-2,7-dion der Formel (III) vorzugsweise mit Anilin beziehungsweise 4-Methylanilin (IVb bzw. IVc) die Farbbasen (Va und Vb) separat hergestellt, in einem zum gewünschten Verhältnis der Endprodukte berechneten Verhältnis gemischt und weiter wie oben beschrieben sulfiert.

Durch getrennte Umsetzung können die Produkte A. R. 82 (IIb) und A. R. 80 (IIc) gemäß der Alternative a) hergestellt und in einem zum gewünschten Verhältnis der Endprodukte berechneten Verhältnis gemischt werden. Nach einer möglichen Entsalzung können die Lösungen dann weiter mit geeigneten Lösungs- und Hilfsmitteln zu einer Tinte für den Einsatz im Ink-Jet-Verfahren vermischt werden.

Die Alternative b) wird bevorzugt eingesetzt.

Als Hilfsmittel kommen beispielsweise Lösungsvermittler, Dispergiermittel, Netzmittel, Biozide oder Puffersysteme in Frage. Der Anteil dieser Komponenten liegt in der Regel bei 0 – 10 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 – 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Präparation.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Farbstoffgemisches in Form wässriger Lösungen als Aufzeichnungsflüssigkeit für Ink-Jet-Aufzeichnungssysteme ergeben sich folgende Vorteile im Vergleich zur Verwendung von C. I. Acid Red 82 als Einzelfarbstoff für den gleichen Zweck:

- Es wird eine hohe Langzeitstabilität der Tintenformulierung in Bezug auf die Veränderung von physikalischen Eigenschaften und die Bildung von Ablagerungen erreicht;
- 5 - Der Farbton der im Ink-Jet-Verfahren verdruckten Tintenformulierung wird bathochrom verschoben.

Die folgenden Vorteile der Verwendung des Einzelfarbstoffs bleiben unverändert erhalten:

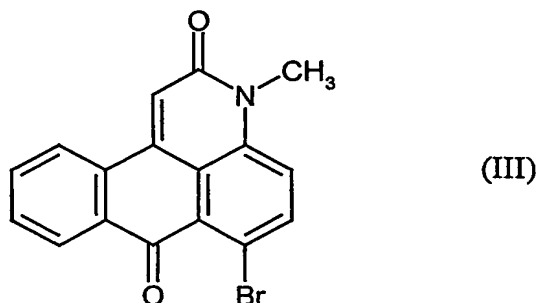
10

- Es wird eine sehr hohe Lichtechtheit der im Ink-Jet-Verfahren erhaltenen Drucke erreicht;
- Es liegt eine im Vergleich zu den oben genannten komplexer aufgebauten Anthrapyridonfarbstoffen der Formel I höhere Farbstärke vor;
- 15 - Die Herstellung des Farbstoffgemischs ist mit einem vergleichsweise geringen synthetischen Aufwand verbunden, der lediglich dem der Herstellung des Einzelfarbstoffs entspricht.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Angaben in
20 Teilen handelt es sich um Gewichtsteile.

Beispiel 1 (Acid Red 82)

Zur Herstellung von C. I. Acid Red 82 wurden 150 Teile Anilin, 12 Teile Natriumcarbonat und 60 Teile 6-Brom-3-methyl-3H-dibenz[f,ij]-isochinolin-2,7-dion (III) 4 h auf 180 °C erhitzt,



wobei frei werdendes Wasser mittels Wasserabscheider aus der Reaktion entfernt wurde. Nach Abkühlen auf 80 °C wurden 120 Teile Methanol zugesetzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, abgesaugt und mit 40 Teilen Methanol gewaschen. Der Rückstand wurde in 150 Teilen Wasser angeschlämmt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt und 1 h bei 80 °C getempert. Anschließend wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die erhaltene Paste (65 Teile) wurde portionsweise so in 210 Teile Oleum 20% eingetragen, dass die Temperatur 40 °C nicht überschritt, und 16 h bei 40 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 800 Teile Eis ausgetragen, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Der feuchte Preßkuchen wurde in 300 ml destilliertem Wasser gelöst, mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 gestellt und mittels reverser Osmose auf einem Salzgehalt von kleiner 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, entsalzt. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser ein Endvolumen von 890 mL eingestellt. Die so erhaltene wässrige Farbstofflösung enthält 10 Gew.-% Reinfarbstoff Acid Red 82 (gerechnet ohne Kation).

Beispiel 2 (Acid Red 80)

Zur Herstellung von C. I. Acid Red 80 arbeitete man wie in Beispiel 1, verwendete jedoch anstelle von 150 Teilen Anilin 170 Teile 4-Methylanilin. Nach der Entsalzung mittels reverser Osmose wurde mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 760 mL eingestellt. Die so erhaltene wässrige Farbstofflösung enthält 10% Reinfarbstoff Acid Red 80.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung der Komponenten Acid Red 82 und Acid Red 80 im Verhältnis 90:10, bezogen auf Gew.-% Reinfarbstoff, arbeitete man wie in Beispiel 1, verwendete jedoch anstelle von 150 Teilen Anilin eine Mischung aus 143 Teilen Anilin und 7 Teilen 4-Methylanilin. Nach der Entsalzung mittels reverser Osmose wurde mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 870 mL eingestellt. Die so erhaltene wässrige Farbstofflösung enthält 10% Reinfarbstoff als Gemisch von Acid Red 82 und Acid Red 80.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Zur Herstellung einer für das Ink-Jet-Verfahren geeigneten Tinte wurden folgende Komponenten miteinander vermischt und über ein Cellulosenitrat-Filter der Porengröße 0.2 µm filtriert. Die Tintenformulierung ist in ihrer Zusammensetzung einer üblichen Drucktinte analog, wie sie z.B. in EP-A 1048705 offenbart ist.

Farbstofflösung C. I. Acid Red 82 aus Beispiel 1	30 Teile
Destilliertes Wasser	35 Teile
Glycerin	5 Teile
Diethylenglycol	15 Teile
Diethylenglycol-Monobutylether	5 Teile
1,3-Dimethylimidazolidin-2-on	5 Teile

N,N-Dimethylharnstoff

5 Teile

In dieser Tintenformulierung wurden nach einer Lagerzeit von 8 Wochen bei Raumtemperatur und unabhängig davon nach einer Lagerzeit von 20 Tagen bei 50 °C Ausfällungen beobachtet.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Arbeitete man wie in Beispiel 4, verwendete jedoch eine nach Beispiel 2 hergestellte Farbstofflösung von C. I. Acid Red 80, wurden in der Tintenformulierung nach einer Lagerzeit von 6 Wochen bei Raumtemperatur und unabhängig davon nach einer Lagerzeit von 20 Tagen bei 50 °C Ausfällungen beobachtet.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Arbeitete man wie in Beispiel 4, verwendete jedoch eine durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellte 10%ige Farbstofflösung von C. I. Acid Red 82 und Acid Red 81 im Verhältnis 90:10, wurden in der Tintenformulierung nach einer Lagerzeit von 2 Wochen bei Raumtemperatur und unabhängig davon nach einer Lagerzeit von 5 Tagen bei 50 °C Ausfällungen beobachtet.

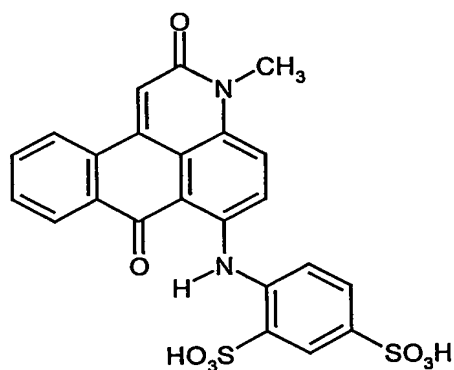
Beispiel 7

Arbeitete man wie in Beispiel 4, verwendete jedoch die erfindungsgemäße, nach Beispiel 3 hergestellte Farbstofflösung, konnten auch nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei Raumtemperatur oder bei 50 °C keinerlei Ausfällungen beobachtet werden.

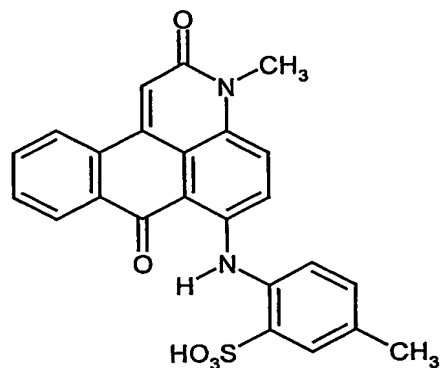
Gleiches wurde im Übrigen beobachtet, wenn die beiden Farbstoffe nicht gemeinsam hergestellt, sondern nach dem separaten Herstellen gemischt und die Mischungen eingesetzt wurden.

Patentansprüche

1. Mischung, enthaltend die Farbstoffe C.I. Acid Red 82 (Formel IIb) und C.I. Acid Red 80 (Formel IIc)



(IIb)



(IIc)

2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (IIb) zu (IIc) 99:1 bis 1:99, vorzugsweise 98:2 bis 50:50, insbesondere 96:4 bis 70:30, ganz besonders bevorzugt 95:5 bis 85:15, beträgt.
3. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Farbstoffe in Form ihrer Salze vorliegen, wobei als Kationen Natrium, Lithium, Ammonium, Tetraalkylammonium, Trialkanolammonium, Alkyldialkanolammonium verwendet werden.
4. Wässrige Lösung enthaltend eine Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Wässrige Lösung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass 90 bis 100 Gew.-% der Farbstoffmenge aus Farbstoffen der Formel (IIb) und (IIc) bestehen.

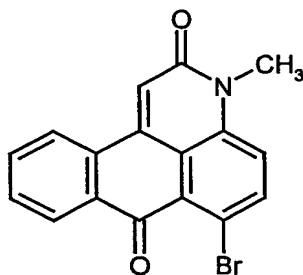
6. Wässrige Lösung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoffanteil der Farbstoffe (IIb) und (IIc) 0.01 bis 15.0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, beträgt.

7. Wässrige Lösung nach wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, organische Lösungsmittel enthält.

8. Verfahren zur Herstellung von Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

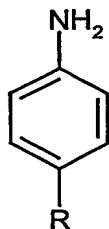
a) die Farbstoffe der Formeln (IIb) und (IIc) miteinander mischt oder

b) eine Verbindung der Formel (III)



(III)

mit einer Mischung von Anilinen der Formeln (IVb) und (IVc)

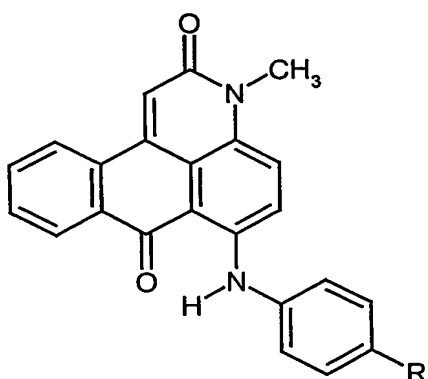


mit

R = H (IVb)

R = CH₃ (IVc)

umsetzt und die resultierende Mischung von Verbindungen der Formeln (Vb) und (Vc)



R = H (Vb)

R = CH₃ (Vc)

sulfoniert oder

- c) die Verbindungen der Formel (Vb) und (Ve) separat herstellt und
gemeinsam sulfoniert.

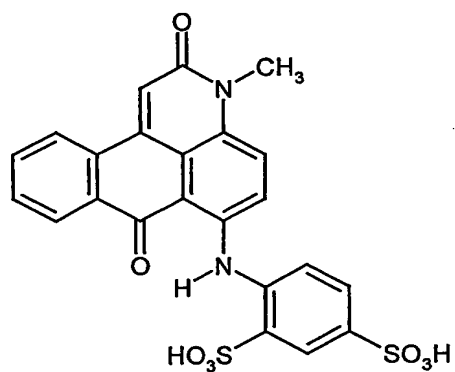
5

9. Verwendung der wässrigen Lösung nach wenigstens einem der Ansprüche 4
bis 7 als Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) für den Ink-Jet-Druck.

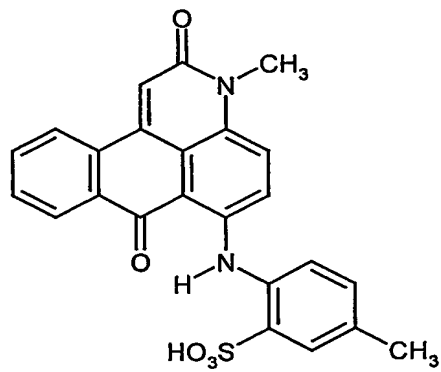
Acid Rot 82 in Mischungen

Zusammenfassung

Mischung, enthaltend die Farbstoffe C.I. Acid Red 82 (Formel IIb) und C.I. Acid Red 80 (Formel IIc)



(IIb)



(IIc)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**